

УДК 541.572

ВЫЯВЛЕНИЕ ХАРАКТЕРА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ОДНОЗАМЕЩЕННЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ

С. Н. Сычев*, К. С. Сычев, С. Н. Ланин

(кафедра физической химии)

Применение метода главных компонент позволило описать экспериментальные данные по температурам кипения и плавления 45 однозамещенных *n*-алканов с помощью двухпараметрических линейных уравнений с линейно-независимыми факторами. Первые факторы (ориентационные) отвечают за влияние самоассоциации рассмотренных соединений на их температуры кипения и плавления. Вторые факторы, коррелирующие с резонансными константами Гаммета–Тафта, характеризуют взаимодействия самоассоциатов.

Метод главных компонент является мощным современным методом математической обработки экспериментальных данных. Применение данного метода основано на предположении о том, что несколько измеряемых переменных сильно коррелируют друг с другом, причем корреляция обусловлена не тем, что переменные взаимно определяют друг друга, а тем, что они связаны с некоторой величиной (фактором), которую нельзя непосредственно измерить.

Подобный подход с успехом применяют как для свертывания экспериментальных данных, так и для непосредственного выделения факторов, интерпретация которых в целом приводит к более глубокому пониманию изучаемых явлений [1]. Метод главных компонент позволяет получать объективные характеристики изучаемых явлений – факторы.

С математической точки зрения сущность метода главных компонент состоит в нахождении собственных векторов матрицы корреляции измеряемых переменных. Собственные векторы являются нагрузками факторов на соответствующие измеряемые переменные, а факторы являются линейными комбинациями переменных. Вклад фактора в описание экспериментальных данных определяется отношением соответствующего ему собственного значения к сумме всех собственных значений матрицы корреляции.

Целью работы являлась оценка возможности применения метода главных компонент для выявления характера межмолекулярных взаимодействий органических веществ (на примере однозамещенных алифатических соединений) с использованием их температур кипения и плавления.

Результаты и их обсуждение

Располагая экспериментальные данные в виде таблицы «признак – свойство», где «признак» – вид углеводород-

ного радикала, «свойство» – вид заместителя, построили исходную матрицу температур кипения A и температур плавления B однозамещенных алифатических соединений. Перед обработкой методом главных компонент элементы исходных матриц логарифмировали с целью уменьшить диапазон рассчитываемых значений факторов [2].

Анализ матриц температур кипения. Исходная матрица A температур кипения ($T_{\text{кип}}$, °C) однозамещенных алифатических молекул приведена в табл. 1 (данные по температурам кипения кислот взяты из [3], для остальных соединений – из [4]).

В результате анализа матрицы A получили два фактора $F_{1,\text{кип}}$ и $F_{2,\text{кип}}$, описывающие исходную матрицу на 99,98%; причем первый фактор $F_{1,\text{кип}}$ дал вклад 99,00%, а второй $F_{2,\text{кип}}$ соответственно 0,98%. Значения факторов и их нагрузок (собственных векторов) $V_{1,\text{кип}}$ и $V_{2,\text{кип}}$ приведены в табл. 2.

Используя рассчитанные значения факторов и их нагрузок можно решить обратную задачу, т.е. воспроизвести исходную матрицу, например A по формуле

$$A_{ij} = (F_{i1}V_{1j}P_1 + F_{i2}V_{2j}P_2)S_j + H_j, \quad (1)$$

или в векторном виде

$$A_{ij} = (F_1V_1P_1 + F_2V_2P_2)S + H, \quad (2)$$

где F_1 и F_2 – первый и второй факторы; V_1 и V_2 – соответствующие им собственные векторы; S – стандартное отклонение элементов матрицы A по столбцам; H – средние значения элементов матрицы A по столбцам; p_1 и p_2 – вклад факторов. Матрицу A исходных данных из воспроизведенных по двум факторам величин получали их потенцированием (табл. 1). Таким образом, температуры кипения однозамещенных алифатических соединений хорошо описываются линейной комбинацией всего двух линейнонезависимых факторов.

* Орловский государственный университет.

Т а б л и ц а 1

Матрица А температур кипения ($T_{кип}$, °С) однозамещенных алифатических соединений

Заместитель	Углеводородный радикал				
	CH ₃ [*]	C ₂ H ₅ [*]	C ₃ H ₇ [*]	C ₄ H ₉ [*]	C ₅ H ₁₁ [*]
Cl [*]	-23,7 (-25,4)*	13,1 (14,1)	46,5 (47,6)	78,5 (79,1)	108,4 (107,2)
Br [*]	4,5 (3,5)	38,4 (39,6)	71,0 (71,1)	101,6 (101,2)	128,0 (127,8)
I [*]	42,5 (42,2)	72,3 (73,1)	102,5 (101,9)	130,4 (129,9)	154,2 (154,4)
H [*]	-161,6 (-158,8)	-88,6 (-90,6)	-42,1 (-43,4)	-0,5 (-1,1)	36,1 (37,6)
CH ₃ OCO [*]	57,0 (56,7)	77,0 (77,3)	102,0 (101,9)	126,5 (126,4)	147,6 (147,5)
NH ₂ [*]	-6,3 (-9,8)	16,6 (19,6)	48,0 (49,1)	76,0 (77,1)	104,0 (101,9)
COOH [*]	118,5 (119,9)	141,0 (139,6)	163,0 (162,4)	186,0 (185,9)	205,3 (205,9)
OH [*]	64,5 (67,8)	78,3 (75,9)	97,4 (95,7)	117,0 (115,9)	131,0 (133,0)
CHO [*]	20,8 (20,0)	49,0 (48,2)	75,0 (76,5)	103,0 (103,8)	129,0 (127,8)

* В скобках приведены значения температур кипения, рассчитанные по уравнению (1).

Рассмотрим первый фактор $F_{1,кип}$ и соответствующие ему нагрузки V_j . Из табл. 2 видно, что значения всех нагрузок V_j на $F_{1,кип}$ примерно одинаковы и не зависят от вида углеводородного радикала. Это говорит о том, что величина и знак фактора $F_{1,кип}$ зависят в основном от природы заместителя (табл. 3). Можно предположить, что фактор $F_{1,кип}$ характеризует способность заместителей к взаимодействию друг с другом, т.е. способность замещенных алканов к самоассоциации при температурах, близких к температурам кипения. Известно [5], что карбоновые кислоты образуют димерные ассоциаты, спирты – в среднем тримеры, алифатические амины – димеры (самоассоциаты). Очевидно, что алифатические углеводороды, а также галоидалкилы и эфиры подобных ассоциатов не образуют. Данные по альдегидам весьма противоречивы, поэтому использовать фактор альдегида для интерпретации затруднительно.

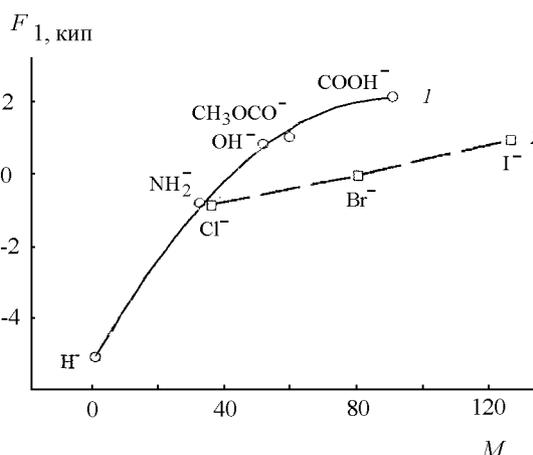


Рис. 1. Зависимость фактора $F_{1,кип}$ от молекулярных масс заместителей однозамещенных алифатических соединений с учетом самоассоциации для заместителей: 1 – H^{*}, Cl^{*}, NH₂^{*}, OH^{*}, CH₃OCO^{*}, COOH^{*}; 2 – Cl^{*}, Br^{*}, I^{*}

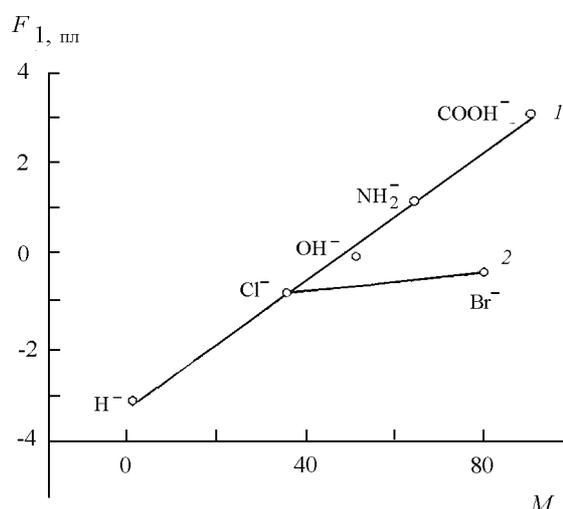


Рис. 2. Зависимость фактора $F_{1,пл}$ от молекулярных масс заместителей однозамещенных алифатических соединений с учетом самоассоциации для заместителей: 1 – H^{*}, Cl^{*}, OH^{*}, NH₂^{*}, COOH^{*}; 2 – Cl^{*}, Br^{*}

Т а б л и ц а 2

Значения факторов $F_{1,кип}$ и $F_{2,кип}$ и собственных векторов $V_{1,кип}$ и $V_{2,кип}$, рассчитанные по температурам кипения однозамещенных алифатических соединений

Заместитель	Фактор		Углеводородный радикал	Собственный вектор	
	$F_{1,кип}$	$F_{2,кип}$		$V_{1,кип}$	$V_{2,кип}$
Cl [*]	-0,785	0,091	CH ₃ [*]	0,442	0,740
Br [*]	0,095	-0,019	C ₂ H ₅ [*]	0,450	0,198
I [*]	1,155	-0,159	C ₃ H ₇ [*]	0,450	-0,059
H [*]	-5,073	-0,273	C ₄ H ₉ [*]	0,449	-0,317
CH ₃ OCO [*]	1,144	0,040	C ₅ H ₁₁ [*]	0,446	-0,555
NH ₂ [*]	-0,733	0,308			
COOH [*]	2,997	-0,429			
OH [*]	0,919	0,337			
CHO [*]	0,282	0,103			

Т а б л и ц а 3

Зависимость фактора $F_{1,кип}$ от молекулярной массы заместителя с учетом ассоциации однозамещенных алифатических соединений

Фактор $F_{1,кип}$	Заместитель	Молекулярная масса заместителя	Молекулярная масса заместителя с учетом ассоциации
-5,07	H [*]	1	1·1=1
-0,785	Cl [*]	35,5	35,5·1=35,5
-0,733	NH ₂ [*]	16,0	16,0·2=32,0
0,095	Br [*]	79,9	79,9·1=79,9
0,919	OH [*]	17,0	17,0·3=51,0
1,140	CH ₃ OCO [*]	59,0	59,0·1=59,0
1,155	I [*]	126,9	125,9·1=125,9
2,300	COOH [*]	45,0	45,0·2=90,0

Т а б л и ц а 4

Матрица B температур плавления ($T_{пл}$, °C) однозамещенных алифатических углеводородов

Заместитель	Углеводородные радикалы				
	CH ₃ [*]	C ₂ H ₅ [*]	C ₃ H ₇ [*]	C ₄ H ₉ [*]	C ₅ H ₁₁ [*]
Cl [*]	-97,0	-139,0	-123,0	-123,0	-99,0
Br [*]	-94,0	-119,0	-110,0	-112,0	-95,0
NH ₂ [*]	-93,5	-81,0	-83,0	-50,5	-55,0
COOH [*]	16,6	-20,7	-3,1	-34,5	-1,5
OH [*]	-97,5	-114,5	-127,0	-90,0	-79,0
H [*]	-182,6	-172,0	-187,1	-135,0	-129,7

На рис. 1 представлена зависимость фактора $F_{1,кип}$ от молекулярной массы заместителей с учетом ассоциации (табл. 3). Представленная на рис. 1 кривая 1 отражает зависимость фактора $F_{1,кип}$ от степени ассоциации, прямая 2 – зависимость фактора $F_{1,кип}$ от молекулярных масс галогензаместителей при мономерной структуре жидких алкилгалогенидов.

В отличие от первого фактора ($F_{1,кип}$) второй фактор ($F_{2,кип}$) существенно зависит от вида углеводородного радикала. Так вклад углеводородного радикала в фактор $F_{2,кип}$, полученный из матрицы температур кипения, изменяются пропорционально длине алифатической цепи (см. значения $V_{2,кип}$ в табл. 2). Была оценена корреляция

фактора $F_{2,кип}$ с шестью наиболее распространенными константами Гаммета–Тафта: σ^* , $-0,1\delta$, σ_m^0 , $\sigma_{п}^0$, σ_I^0 , σ_R^0 [6]. Единственный коэффициент корреляции, больший 0,9 ($r = 0,958$), получен для корреляции фактора $F_{2,кип}$ и σ_R^0 . Константа σ_R^0 отражает мезомерный эффект заместителя в бензольном кольце и характеризует распределения π -электронной плотности в молекуле замещенной бензойной кислоты.

Этот факт замечателен тем, что, хотя для замещенных алканов постулируется отсутствие π -электронов, некоторая делокализация электронной плотности в этих соединениях подтверждается многими фактами [7], например значениями потенциала ионизации n -парафинов [8], а также квантовохимическими расчетами [9, 10]. Таким образом, при интерпретации фактора $F_{2,кип}$ появляется необходимость перехода от метода валентных схем и понятия о гибридизации орбиталей [11] лучше применимых при описании внутримолекулярных эффектов, к более приемлемым для описания межмолекулярных взаимодействий понятиям электромагнитного поля и его формы, более верным с точки зрения квантовой механики. Следовательно, фактор $F_{2,кип}$ можно трактовать как фактор, отражающий распределение делокализованного в пространстве электромагнитного поля самоассоциата при температурах, близких к температурам кипения. С этой точки зрения взаимодействия самоассоциатов можно рассматривать как взаимодействия внутриассоциатных индукционных токов, возникающих по типу индукционных токов магнитно-анизотропных групп [12].

Анализ матриц температур плавления. Исходная матрица B температур плавления ($T_{пл}$, °C) приведена в табл. 5 (температуры плавления кислот взяты из [3], остальных соединений – из [4]). Для расчета факторов использовали «сжатую» матрицу десятичных логарифмов абсолютных температур плавления B .

В результате анализа матрицы B получили два фактора, описывающие исходную матрицу на 99,7%, причем первый фактор дал вклад 95,2%, а второй, соответственно,

Т а б л и ц а 5

Значения факторов $F_{1,пл}$ и $F_{2,пл}$ и их собственных векторов $V_{1,пл}$ и $V_{2,пл}$, рассчитанные по температурам плавления однозамещенных алифатических соединений

Заместитель	Факторы		Углеводородный радикал	Собственные векторы	
	$F_{1,пл}$	$F_{2,пл}$		$V_{1,пл}$	$V_{2,пл}$
Cl [*]	-0,844	-0,666	CH ₃ [*]	0,436	-0,631
Br [*]	-0,332	-0,484	C ₂ H ₅ [*]	0,459	0,101
NH ₂ [*]	1,245	0,615	C ₃ H ₇ [*]	0,452	-0,320
COOH [*]	3,229	-0,018	C ₄ H ₉ [*]	0,432	0,678
OH [*]	-0,012	0,118	C ₅ H ₁₁ [*]	0,456	0,175
H [*]	-3,285	0,435	–	–	–

Т а б л и ц а 6

Зависимость фактора $F_{1,пл}$ от молекулярной массы заместителя с учетом ассоциации однозамещенных алифатических соединений

Фактор $F_{1,пл}$	Заместитель	Молекулярная масса заместителя	Молекулярная масса заместителя с учетом ассоциации
-3,285	H [*]	1	1·1=1
-0,844	Cl [*]	35,5	35,5·1=35,5
-0,332	Br [*]	79,9	79,9·1=79,9
-0,012	OH [*]	17,0	17,0·3=51,0
1,245	NH ₂ [*]	16,0	16,0·4=64,0
3,229	COOH [*]	45,0	45,0·2=90,0

4,5%. Значения факторов $F_{1,пл}$ и $F_{2,пл}$ и их нагрузок (собственных векторов) $V_{1,пл}$ и $V_{2,пл}$ приведены в табл. 5.

Рассмотрим первый фактор $F_{1,пл}$ и соответствующие ему нагрузки $V_{1,пл}$. Из табл. 5 видно, что все нагрузки на $F_{1,пл}$ примерно одинаковы и не зависят от вида углеводородного радикала. Это говорит о том, что величина и знак фактора $F_{1,пл}$ зависят в основном от природы заместителя. Можно предположить, что фактор $F_{1,пл}$, полученный из матрицы температур плавления B по смыслу аналогичен фактору $F_{1,кип}$, полученному из матрицы температур кипения A .

Фактор $F_{1,пл}$ отвечает за образование самоассоциатов, являющихся по сути структурными элементами соответствующих молекулярных кристаллических решеток.

На рис. 2 представлена зависимость фактора $F_{1,пл}$ от молекулярной массы заместителей с учетом ассоциации (табл. 6).

Если принять степень самоассоциации в кристалле для аминов равной 4, спиртов – 3, кислот – 2, то прямая 1 хорошо опишет (с коэффициентом корреляции 0,98) за-

висимость фактора $F_{1,пл}$) от молекулярной массы заместителей с учетом ассоциации. Прямая 2 отражает зависимость фактора $F_{1,пл}$ от молекулярных масс галогензаместителей при однотипной структуре кристаллических алкилгалогенидов.

При оценке корреляции фактора $F_{2,пл}$ с шестью константами Гаммета–Тафта: σ^* , $-0,1\delta$, σ_m^0 , σ_p^0 , σ_I^0 , σ_R^0 оказалось, что единственным коэффициентом корреляции, большим 0,9 ($r = 0,968$), был коэффициент корреляции фактора $F_{2,пл}$ и константы σ_m^0 . Константа σ_m^0 отражает индукто-мезомерный эффект заместителя в m -положении бензольного кольца относительно реакционного центра. Константа σ_m^0 может быть представлена в виде комбинации σ_I^0 и σ_R^0 констант ($\sigma_m^0 = \sigma_I^0 + 1/3\sigma_R^0$), где σ_R^0 обусловлена мезомерным эффектом заместителя, а σ_I^0 – индукционным эффектом заместителя [13].

Вклад углеводородного радикала замещенного алкана в фактор $F_{2,пл}$, полученного из матрицы температур плавления, изменяется скачкообразно, увеличиваясь для гомологов с четным и уменьшаясь для гомологов с нечетным количеством атомов углерода в цепи (табл. 5). Таким образом, при температурах, близких к температурам плавления, происходит локализация электромагнитного поля самоассоциатов и изменение его формы в зависимости от четности алифатической цепи; зависимость этих процессов от природы заместителя отражается фактором $F_{2,пл}$. Взаимодействия внутриассоциатных индукционных токов в этих условиях могут быть охарактеризованы как дисперсионные взаимодействия самоассоциатов.

Выводы

Рассчитаны факторы $F_{1,кип}$ и $F_{1,пл}$, характеризующие самоассоциацию однозамещенных алканов и факторы $F_{2,кип}$ и $F_{2,пл}$, характеризующие взаимодействия самоассоциатов рассмотренных соединений. Хорошая корреляция факторов $F_{2,кип}$ и $F_{2,пл}$ с резонансными константами σ_R^0 и σ_m^0 Гаммета–Тафта указывает на возможность использования этих констант для оценки межмолекулярных взаимодействий органических соединений. Интерпретация факторов $F_{1,кип}$ и $F_{1,пл}$, рассчитанных из температур кипения и плавления позволяет делать предположения о степени самоассоциации в жидкостях и кристаллах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №98-03-32690)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Браверман Э.М., Мучник И.Б. Структурные методы обработки эмпирических данных. М., 1983. С. 431.
2. Сычев С.Н., Ерилов С.П., Никитин Ю.С. // ЖФХ. 1983. 57. С. 661.
3. Павлов Б.А., Терентьев А.П. Курс органической химии. М., 1960.
4. Физер Л., Физер М. Органическая химия. Т.1. М., 1970.
5. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций. / Под ред. В.А. Пальма. Т. 5. М., 1979.
6. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. М., 1977.
7. Залукаев Л.П. Обменные взаимодействия в органической химии. Воронеж, 1974.
8. Watanabe K. // J. Chem. Phys. 1957. 26. P. 542.
9. Hall G. // Proc. Roy. Soc. 1951. 205. A. P. 541.
10. Jennard-Jones J., Hall G. // Discuss. Faraday Soc. 1951. 10. P. 18.
11. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М., 1981.
12. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса. М., 1962.
13. Органикум. Т.1. М., 1992.

Поступила в редакцию 19.10.98